



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05211031 A**

(43) Date of publication of application: 20.08.93

(51) Int. Cl. **H01J 9/02**  
**H01J 11/02**

(21) Application number: **03315858**(71) Applicant: **NEC CORP**(22) Date of filing: **29.11.91**(72) Inventor: **YOSHIOKA TOSHIHIRO****(54) MANUFACTURE OF GAS DISCHARGE DISPLAY ELEMENT**

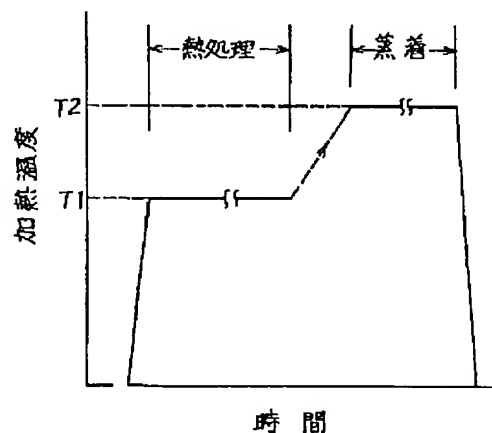
evaporation, and a protective layer which consists of the alkaline earth oxide is formed.

**(57) Abstract:**

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To reduce the driving voltage, and to improve the element characteristic including the luminous efficiency and the reliability, by increasing the secondary electron emission rate of a dielectric which covers the electrodes contacting to the discharge space, in an AC gas discharge display element by which a picture image is obtained by utilizing a gas discharge between electrodes which are covered by the dielectric.

**CONSTITUTION:** When a dielectric layer (a protective layer) which consists of an alkaline earth oxide contacting to a discharge gas is formed by a vacuum evaporation method, an alkaline earth oxide of an evaporation source is heated at a temperature equal to or lower than the temperature necessary to vapor deposition, higher than the temperature necessary to dissociate the alkaline earth oxide into an oxide and the water, and making the dissociation pressure of the water more than the vacuum degree, inside the evaporation device, just before the evaporation, in the evaporation device. After that, it is heated at a temperature higher than the temperature necessary for

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-211031

(43) 公開日 平成5年(1993)8月20日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J	9/02	F	7354 - 5 E	
	11/02	Z	7354 - 5 E	

審査請求 未請求 請求項の数 1

(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-315858

(22) 出願日 平成3年(1991)11月29日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 吉岡 俊博

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会  
社内

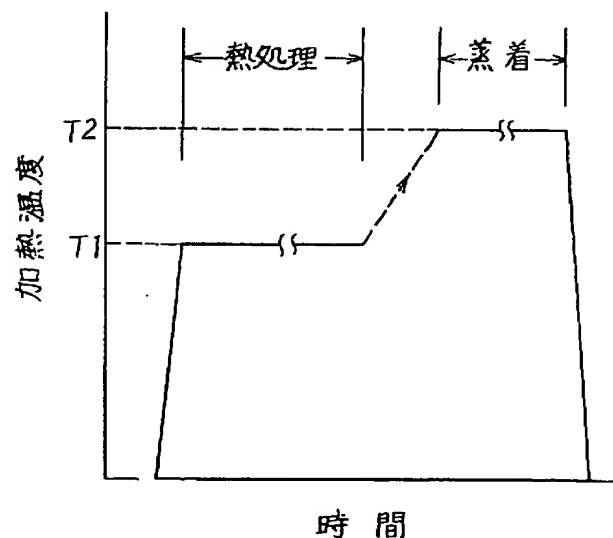
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ガス放電表示素子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 誘電体で覆われた電極間でのガス放電を利用して画像を得る交流型ガス放電表示素子において、放電空間に接する電極を覆う誘電体の二次電子放出率を高めることにより、駆動電圧を低減し、発光効率、信頼性を含め素子特性を改善する。

【構成】 放電ガスに接するアルカリ土類酸化物からなる誘電体層（保護層）を真空蒸着法で形成する際、蒸着直前に蒸着装置内部で、蒸着源のアルカリ土類酸化物を、蒸着するのに必要な温度以下かつアルカリ土類水酸化物が酸化物と水に解離し水の解離圧が蒸着装置内部の真空度以上となるのに必要な温度以上に加熱した後、蒸着するのに必要な温度以上に加熱してアルカリ土類酸化物からなる保護層を成膜する交流駆動型ガス法で表示素子の製造方法である。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 誘電体に覆われた電極対、放電ガス及び放電空間を有するガス放電表示素子の製造方法において、放電ガスに接するアルカリ土類酸化物からなる誘電体層を真空蒸着法で形成する際、蒸着直前に蒸着装置内部で、蒸着源のアルカリ土類酸化物を、蒸着するのに必要な温度以下かつアルカリ土類酸化物が酸化物と水に解離し水の解離圧が蒸着装置内部の真空度以上となるのに必要な温度以上で加熱した後、蒸着するのに必要な温度以上に加熱して、アルカリ土類酸化物からなる誘電体層を成膜することを特徴とするガス放電表示素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表示デバイスなどに用いるガス放電表示素子に関するものである。更に詳しくは、表示デバイスに必要な良好な放電特性を有するガス放電表示素子を得ることを目的とした、ガス放電表示素子の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 図 3 に示したように、交流型のガス放電表示素子は電極 (12) 表面を誘電体層 (13)、放電ガスに接する誘電体層 (14、以下保護層と記述) で覆われている。保護層には酸化マグネシウムが主に用いられている。酸化マグネシウム以外のアルカリ土類酸化物や混晶化したアルカリ土類酸化物が用いられることもある (ツタエ シノダ等; アイ・イー・イー・イー トランザクションズ オンエレクトロン デバイシズ, Vol. ED-26, No. 8, 1979, p. 1163)。これらのアルカリ土類酸化物の誘電体層は、アルカリ土類酸化物を原料に用いた電子ビーム加熱による真空蒸着法等の成膜方法で形成されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ガス放電表示素子は、発光型の平面薄型ディスプレイを実現し得るデバイスとされている。しかし、比較的高い駆動電圧を必要とし、このことが素子の信頼性やパネリ化した時の駆動特性に悪影響を及ぼす。保護層に酸化マグネシウムなどアルカリ土類酸化物を用いることにより、比較的に安定で駆動電圧を低く抑えることが可能となる。酸化マグネシウム以外のアルカリ土類酸化物を用いれば、酸化マグネシウムより良好な特性が期待できるが、酸化マグネシウム以外のアルカリ土類酸化物は、原料自体大気中の水分と反応して水酸化物となることが多く、形成膜が水酸化物を含み良好な酸化物薄膜とならず実用化が困難であった。アルカリ土類酸化物は蒸気圧が低く昇華性である、電子ビーム加熱による真空蒸着法が用いられている。また、従来の電子ビーム加熱による蒸着装置では、原料の加熱が電子ビームによるものだけに限られるので、加熱が局所的であり原料全体の水分を十分に解離させることが困難

であり、継続的な蒸着では原料からの水分の供給を無くすることができない。抵抗加熱によれば原料全体を均一に加熱することが可能であるが、アルカリ土類酸化物を蒸着するのに必要な温度に加熱した場合、原料が溶けたり反応し、形成膜の純度が低下することがある。

【0004】 本発明の目的は、良好なアルカリ土類酸化物薄膜を保護層に用いることによって、交流型ガス放電表示素子の駆動電圧の低下を容易に可能にし、良好な放電特性を有する交流型ガス放電表示素子の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、誘電体に覆われた電極対、放電ガス及び放電空間を有する交流駆動型ガス放電表示素子の製造方法に於いて、放電ガスに接するアルカリ土類酸化物からなる保護層を真空蒸着法で形成する際、蒸着直前に蒸着装置内部で、蒸着源のアルカリ土類酸化物を、蒸着するのに必要な温度以下かつアルカリ土類酸化物が酸化物と水に解離し水の解離圧が蒸着装置内部の真空度以上となるのに必要な温度以上で加熱した後、蒸着するのに必要な温度以上に加熱してアルカリ土類酸化物からなる保護層を成膜することを特徴とする交流駆動型ガス放電表示素子の製造方法である。

## 【0006】

【作用】 交流型ガス放電表示素子に於て、実用的な低い放電電圧を得るために、放電ガスに接する保護層は、できるだけイオンに対する 2 次電子放出係数の高い物質がよい。酸化マグネシウムは、安定で比較的高い 2 次電子放出係数を持つが、他のアルカリ土類酸化物やその混晶系の方がより高い 2 次電子放出係数を持ち、これらの物質を用いることで、動作電圧の低下や、動作電圧の低下に起因する素子寿命の改善等ガス放電表示素子の特性を改善することが可能である。酸化マグネシウムは、大気中で比較的安定であり、純度の高い酸化物原料を蒸着に供することができ、水酸化物  $Mg(OH)_2$  や炭酸塩  $MgCO_3$  となっても、 $H_2O$  や  $CO_2$  の解離圧が高いために放電素子製造過程で問題にならない温度 (およそ 500°C 以下) での熱処理によって、比較的純粋な酸化マグネシウムからなる保護層を得ることが出来る。しかし、他のアルカリ土類酸化物薄膜を保護層として用いるとき、アルカリ土類酸化物は大気中で水分と反応して水酸化物となり易く、純度の高い蒸着源を得ることが困難である。このため純粋なアルカリ土類酸化物薄膜を得ることが難しく、この原料から解離した  $H_2O$  が素子基板に形成され、形成膜の純度を低下させてしまう。また、成膜中や素子製造プロセス中に形成された水酸化物や炭酸塩は、 $H_2O$  や  $CO_2$  の解離圧が低く、現実的に可能な 500°C 以下の温度での熱処理では、良好な 2 次電子放出特性を有する純粋なアルカリ土類酸化物の保護層を得るのは困難である。保護層に酸化マグネシウムを用いる場合でも、純度の高い酸化マグネシウム薄膜の方が低

い温度の短時間の熱処理で良好な2次電子放出特性を得ることが出来る。

【0007】放電ガスに接するアルカリ土類酸化物からなる保護層を形成する際、蒸着直前に蒸着装置内部で、蒸着源のアルカリ土類酸化物を、蒸着するのに必要な温度以下かつアルカリ土類水酸化物が酸化物と水に解離し水の解離圧が蒸着装置内部の真空度以上となるのに必要な温度以上で加熱した後、蒸着するのに必要な温度以上に加熱してアルカリ土類酸化物からなる保護層を成膜することにより、原料中の水酸化物が解離してアルカリ土類酸化物としての蒸着源の純度が向上し、蒸着中蒸着源から発生するH<sub>2</sub>Oとの反応も抑えることができる。このためには、アルカリ土類酸化物を効率的に蒸着することができる電子ビーム蒸着によって蒸着源に用いるアルカリ土類酸化物原料を加熱する前に、蒸着するのに必要な温度以下かつアルカリ土類水酸化物が酸化物と水に解離するのに必要な温度以上に均一に加熱する手段を用いることにより達成される。こうして作成された薄膜は、高い純度でかつ緻密で高い結晶性を有するため、工程の途中で反応・変質することも少なく、容易に高い2次電子放出係数を有する保護層を得ることができ、ひいては良好な特性を持つガス放電表示素子を得ることが可能になる。

【0008】

【実施例】次に、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

【0009】図3は、本発明の一実施例を説明するために用いた交流面放電型ガス放電表示素子の構造の断面図である。ガラス基板(11)上にAlよりなる電極(12)を蒸着及びフォトリソグラフィにより形成し、その上にPbOを主成分とするグレーズ層(13)を5μm成膜した。

【0010】図2は、表示素子を製造する際用いる真空蒸着装置の図であり、真空槽1内の電子銃(5)からの電子ビームによって蒸着源を加熱するハース(6)上に、アルカリ土類酸化物原料(7)を均一に加熱する抵抗加熱器(4)を有している。この抵抗加熱器は、加熱器内部の原料を真空中で均一に約1000℃まで加熱することができ、加熱後原料をハース(6)に残したまま電子ビーム加熱の妨げにならない位置(4')に移動することができる。また、ハース上方には非蒸着試料3を加熱すつヒータ2が設置してある。

【0011】図1に示すように、 $1 \times 10^{-5}$  Torr以下の真空度で、抵抗加熱器(4)内部の酸化ストロンチウム原料(7)を2時間、蒸着するのに必要な温度以下かつアルカリ土類水酸化物が酸化物と水に解離するのに必要な温度の条件を満たす温度(T1)800℃に維持し熱処理した。水酸化ストロンチウムの水の解離圧が1気圧となる温度は約700℃であり、この温度T1は原料内部の温度不均一を考慮しても原料中の水酸化物が酸化

物になるのに十分な温度である。また、酸化ストロンチウムの蒸気圧が蒸着するのに必要な値になる温度は1500℃である。このとき、原料の熱処理温度の均一性を上げるためには、原料はプレスしたペレットが望ましい。その後、 $1 \times 10^{-5}$  Torr以下の真空度を保ったまま、この熱処理を行った原料を電子ビーム加熱用のハース(6)に残し、抵抗加熱器(4)を電子ビーム加熱の妨げにならない位置(4')に移動した。原料を蒸着するのに必要な温度(T2)に電子ビームで原料を加熱し、酸化ストロンチウムからなる保護層(14)を基板温度200℃で500nm成膜した。最後に蛍光体(16)を塗布した前面ガラス基板(17)を0.5mmのギャップで乾燥空気中で張合わせ、放電ガス封入の前に放電素子内部を $1 \times 10^{-6}$  Torr以下の真空度に排気し、高温熱処理炉中で400℃、2時間熱処理した。排気しながら室温まで冷却した後、基板間のギャップ(放電空間)中にHe-Xe(2%)混合ガスを放電ガス(15)として300 Torr封入し、交流型面放電型ガス放電表示素子とした。比較のために、抵抗加熱器(4)による蒸着前の原料熱処理を行わずに酸化ストロンチウムからなる保護層(14)を形成した従来型表示素子を作成し素子特性を比較した。

【0012】これらの方法で作成した保護層(14)に用いた酸化ストロンチウム保護層(14)をX線回折解析により評価したところ、本発明の製造方法により作成した酸化ストロンチウム保護層(14)は、初期結晶性も良好で、長時間大気に暴露した後も良好な結晶性を保っていたのに対し、従来の方法で作成した酸化ストロンチウムは、初期結晶性も悪く、強い水酸化ストロンチウム層が確認されかつ大気中に暴露した後済やかに結晶性が劣化した。周波数10kHz、パルス幅10μsecの交流パルス電圧を電極間に印加し放電開始電圧を測定したところ、本発明の製造方法により作成した表示素子は120Vであり、従来の製造方法により作成した表示素子に比べ約40V低下した。また、この放電開始電圧の経時変化を測定したところ、本発明による表示素子は経時変化がほとんど表れなかったのに対し、従来方法による表示素子は放電開始電圧が漸増し、素子特性の劣化も顕著であった。

【0013】酸化ストロンチウムの代わりに保護層(14)として、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化カルシウム及びアルカリ土類酸化物の混晶を用いても同様な効果があった。更に、同様な実験を対向電極型交流ガス放電表示素子に於て行ったところ、蒸気交流面放電型ガス放電表示素子の場合と同様な効果がみられた。

【0014】また、電子ビーム加熱の妨げにならない位置(4')の抵抗加熱器(4)を用いて原料を熱処理し、その後原料をハース(6)に移して電子ビームで加熱し、アルカリ土類酸化物を蒸着成膜しても同様な効果がある。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、交流型ガス放電表示素子の放電開始電圧を大幅に下げることができ、素子特性を改善し、また信頼性を向上することができる。本発明は、良好な発光特性、信頼性を有するガス放電表示素子を得ることを可能にしたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の蒸着源に用いる原料の加熱温度の経時変化を示す図である。

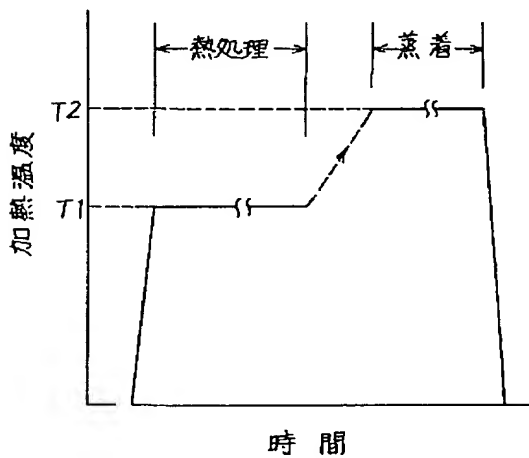
【図2】ガス放電表示素子の製造装置を示した図である。

【図3】本発明を利用するガス放電表示素子の構造を示した図である。

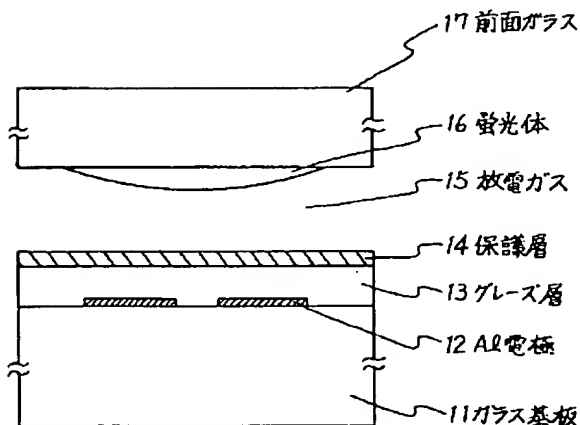
【符号の説明】

1 真空層（蒸着装置）

【図1】



【図3】



- 2 基板加熱ヒータ
- 3 基板（被蒸着試料）
- 4 抵抗加熱器
- 4' 移動した抵抗加熱器
- 5 電子銃
- 6 ハース
- 7 蒸着源（アルカリ土類酸化物原料）
- 11 ガラス基板
- 12 電極
- 10 13 PbOを主成分とするグレーズ層
- 14 保護層
- 15 放電ガス
- 16 蛍光体
- 17 前面ガラス

【図2】

